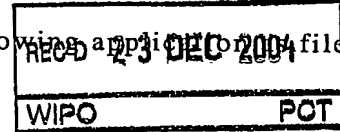


日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

04.11.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application filed with this Office.



出願年月日
Date of Application: 2003年11月 7日

出願番号
Application Number: 特願2003-378503
[ST. 10/C]: [JP 2003-378503]

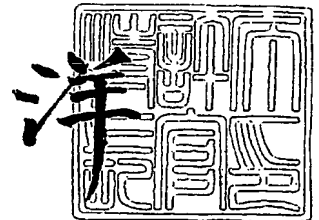
出願人
Applicant(s): 株式会社ジャパンエナジー

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2004年12月13日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川



【書類名】 特許願
【整理番号】 JE031104
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 C10L 1/04
【発明者】
 【住所又は居所】 埼玉県戸田市新曽南 3 丁目 1 7 番 3 5 号 株式会社ジャパンエナ
 ジー内
 【氏名】 荒木 泰博
【発明者】
 【住所又は居所】 埼玉県戸田市新曽南 3 丁目 1 7 番 3 5 号 株式会社ジャパンエナ
 ジー内
 【氏名】 石田 勝昭
【特許出願人】
 【識別番号】 000231109
 【氏名又は名称】 株式会社ジャパンエナジー
【代理人】
 【識別番号】 100090941
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 藤野 清也
【選任した代理人】
 【識別番号】 100076244
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 藤野 清規
【選任した代理人】
 【識別番号】 100113837
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 吉見 京子
【選任した代理人】
 【識別番号】 100127421
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 後藤 さなえ
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 014834
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

接触分解油を分留して 5% 留出温度が 25~43℃、かつ 95% 留出温度が 55~100℃である接触分解軽質留分を得る第 1 工程、

第 1 工程で得られた接触分解軽質留分を脱硫処理して脱硫接触分解軽質留分を得る第 2 工程、

第 2 工程で得られた脱硫接触分解軽質留分と硫黄分 10 質量 ppm 以下の他のガソリン基材とを混合する第 3 工程

を含む、硫黄分が 1 質量 ppm 以下、かつリサーチオクタン価が 96.0 以上である無鉛ガソリン組成物の製造方法。

【請求項 2】

第 2 工程において、硫黄収着機能をもった多孔質脱硫剤と接触分解軽質留分を水素分圧 1 MPa 以下の水素の共存下で接触させて脱硫処理する請求項 1 記載の無鉛ガソリン組成物の製造方法。

【請求項 3】

多孔質脱硫剤が、銅、亜鉛、ニッケルおよび鉄から選ばれる少なくとも 1 種を含むものである請求項 2 記載の無鉛ガソリン組成物の製造方法。

【請求項 4】

予め接触分解油に対し、含まれるジエン化合物を低減する処理を行って第 1 工程に供する請求項 1 から 3 いずれかに記載の無鉛ガソリン組成物の製造方法。

【請求項 5】

第 1 工程で得られた接触分解軽質留分に対し、含まれるジエン化合物を低減する処理を行って第 2 工程に供する請求項 1 から 3 いずれかに記載の無鉛ガソリン組成物の製造方法。

【請求項 6】

第 3 工程において、10~45 容量%の脱硫接触分解軽質留分と 90~55 容量%の他のガソリン基材とを混合する請求項 1 から 5 いずれかに記載の無鉛ガソリン組成物の製造方法。

【請求項 7】

予め接触分解油に対し、含まれる硫黄化合物の分子量を大きくする前処理を行って第 1 工程に供する請求項 1 から 6 いずれかに記載の無鉛ガソリン組成物の製造方法。

【請求項 8】

リサーチ法オクタン価が 96.0 以上、50 容量%留出温度が 105℃以下、オレフィン分が 10 容量%以上、全硫黄分が 1 質量 ppm 以下、全硫黄分に占めるチオフエン類硫黄化合物の割合が硫黄分として 50 質量%以上である無鉛ガソリン組成物。

【請求項 9】

全オレフィン分に占める沸点範囲 35~100℃のオレフィン分が 90 容量%以上である請求項 8 記載の無鉛ガソリン組成物。

【請求項 10】

全硫黄分に占めるチオフエンおよび 2-メチルチオフエンの合計量の割合が硫黄分として 50 質量%以上である請求項 8 または 9 に記載の無鉛ガソリン組成物。

【請求項 11】

チオール類の含有量が硫黄分として 0.1 質量 ppm 以下である請求項 8 から 10 のいずれかに記載の無鉛ガソリン組成物。

【書類名】明細書

【発明の名称】無鉛ガソリン組成物およびその製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、環境への影響を低減した無鉛ガソリン組成物とその製造方法に関する。特に、硫黄分を低減するとともに高いオクタン価を確保することで、環境への影響を低減しつつ十分な運転特性を確保した無鉛ガソリン組成物およびその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、自動車の高性能化に伴って、高い運転性能をもつ高性能ガソリンの需要が増加している。一方、自動車燃料やその燃焼排ガスによる環境汚染が社会問題になってきている。したがって、高い運転性能を維持するとともに、環境負荷の少ない自動車燃料が望まれている。特に、排ガス浄化と燃費改善の観点から、硫黄分の一層の低減が切望されている。

【0003】

JIS K 2202には、リサーチ法オクタン価（RON）が96.0以上の1号自動車ガソリンと89.0以上の2号自動車ガソリンが規定されており、前者は高性能なプレミアムガソリンとして、後者はレギュラーガソリンとして市販されている。従来、プレミアムガソリンは、接触改質ガソリン基材、メチルtertブチルエーテル（MTBE）のような100以上のRONをもつ基材、アルキレートガソリン基材、接触分解ガソリン基材のような93以上のRONをもつ基材を中心に、各種の基材を配合して製造されている。

【0004】

重質な石油留分を接触分解することによって製造される接触分解ガソリン基材は、他のプレミアムガソリン基材に比べ、経済的に製造できるという利点がある一方、高い硫黄分を含んでいた。その結果、上述のようにして製造されるプレミアムガソリン中の硫黄分の大部分は、接触分解ガソリン基材に由来していた。

【0005】

接触分解ガソリン基材の硫黄分の低減は、高圧水素と触媒の共存下で水素化精製するという公知技術で容易に可能である。しかし、その場合は、接触分解ガソリン基材中に多く含まれ、高いRONをもつオレフィン分が水素化されて基材のRONが低下してしまうため、それを配合したガソリンでは十分な運転性能が得られないという問題点があった。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

硫黄分が1質量ppm以下と低く、かつ、十分な実用性能を確保した環境対応ガソリン、およびその製造方法は未だ確立されていない。本発明は、このような状況下で、硫黄分を低減し、かつ、十分な運転特性を確保した無鉛ガソリン組成物およびその製造方法を提供することを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究した結果、接触分解ガソリン基材のうち特定の留分のみを用い、その留分を水素化精製以外の脱硫処理を行った基材を用いることにより、高いRONを維持したまま、硫黄分を低減し、十分な運転特性を確保した無鉛ガソリン組成物が得られることを見出し、本発明の無鉛ガソリン組成物およびその製造方法に想到した。

【0008】

すなわち、本発明による硫黄分が1質量ppm以下、かつリサーチオクタン価が96.0以上である無鉛ガソリン組成物の製造方法は、

(1) 接触分解油を分留して5%留出温度が25～43℃、かつ95%留出温度が55～100℃である接触分解軽質留分を得る第1工程、

(2) 第1工程で得られた接触分解軽質留分を脱硫処理して脱硫接触分解軽質留分を得る第2工程、および

(3) 第2工程で得られた脱硫接触分解軽質留分と硫黄分10質量ppm以下の他のガソリン基材とを混合する第3工程を含む。

【0009】

好ましくは、第2工程において硫黄収着機能をもった多孔質脱硫剤を水素分圧1MPa以下の水素共存下で接触分解軽質留分を接触させて脱硫処理すること、予め接触分解油または第1工程で得られた接触分解軽質留分に対し、含まれるジエン化合物の低減処理をすること、第3工程において10～45容量%の脱硫接触分解軽質留分と90～55容量%の他のガソリン基材とを混合すること、予め接触分解油に対し、含まれる硫黄化合物の分子量を大きくする前処理をすることである。

【0010】

本発明による無鉛ガソリン組成物は、リサーチ法オクタン価が96.0以上、50容量%留出温度が105℃以下、オレフィン分が10容量%以上、全硫黄分が1質量ppm以下、および全硫黄分に占めるチオフェン類硫黄化合物の割合が硫黄分として50質量%以上である。

【0011】

好ましくは、全オレフィン分に占める沸点範囲35～100℃のオレフィン分が90容量%以上、全硫黄分に占めるチオフェンおよび2-メチルチオフェンの合計量の割合が硫黄分として50質量%以上、また、チオール類の含有量が硫黄分として0.1質量ppm以下である。

【発明の効果】

【0012】

本発明によれば、接触分解油を分留した接触分解軽質留分を、わずかな水素共存の下、硫黄収着機能をもつ多孔質脱硫剤によって処理し、硫黄分を10質量ppm以下含む他のガソリン基材と混合するによって、硫黄分1質量ppm以下の無鉛ガソリン組成物を製造することが可能となる。接触分解油中のチオフェン類硫黄化合物も除去することが可能なので、チオフェン類硫黄化合物を多く含む接触分解軽質留分も脱硫処理が可能である。また、接触分解軽質留分に多く含まれるオレフィン分はほとんど水素化されないので、脱硫処理に伴うオクタン価ロスを回避できる。したがって、従来得られている無鉛ガソリン組成物から他の性状をほとんど変えることなく硫黄分だけを1質量ppm以下まで減じることが可能である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

〔第1工程〕

本発明の無鉛ガソリン組成物の製造方法における第1工程では、接触分解油を分留して5容量%留出温度が25.0～43.0℃であって、かつ95容量%留出温度が55.0～100.0℃である接触分解軽質留分を得る。5容量%留出温度が25.0℃未満であると、無鉛ガソリン組成物の蒸気圧が高くなる。95容量%留出温度が80.0℃、特に100.0℃を超えると、脱硫接触分解軽質留分の硫黄分が高くなる。5容量%留出温度が43.0℃を超えたり、95容量%留出温度が55.0℃未満であったりすると、無鉛ガソリン組成物の蒸留性状の調整が困難になったり、第1工程で得られる接触分解軽質留分の得率が低下し無鉛ガソリン組成物のコストが高くなったりする。

【0014】

第1工程で得られる接触分解軽質留分は、チオフェン類硫黄化合物を硫黄分として0.1～50質量ppm含むことが好ましい。20質量ppm以下、さらには10質量ppm以下であるとなお一層好ましい。チオフェン類硫黄化合物は、第2工程での脱硫処理で得られる脱硫接触分解軽質留分中に残留しやすい硫黄化合物であるため、第1工程で得られる接触分解軽質留分が、硫黄分として50質量ppmを超えるチオフェン類硫黄化合物を

含んでいると、第2工程での脱硫処理において、脱硫剤の運転サイクルが短くなり好ましくない。第1工程で得られる接触分解軽質留分が、硫黄分として0.1質量ppm未満のチオフエンしか含まないようにすることは、該接触分解軽質留分の得率を低下させるので、好ましくない。なお、ここでいうチオフエン類硫黄化合物とは、チオフエン、2-メチルチオフエン、2、5-ジメチルチオフエン等の分子内にチオフエン骨格を含む硫黄化合物のことである。

【0015】

チオフエン類硫黄化合物の中でもとりわけ、2位にアルキル基をもつチオフエン類硫黄化合物は、第2工程での脱硫処理で得られる脱硫接触分解軽質留分中に最も残留しやすい硫黄化合物である。接触分解軽質留分中においては、チオフエン類硫黄化合物として主にチオフエン、2-メチルチオフエン、3-メチルチオフエンが含まれるが、2位にアルキル基をもつチオフエン類硫黄化合物としては2-メチルチオフエンが該当する。したがって、第1工程において、2-メチルチオフエンを低減しておくことが好ましい。このためには、分留時の95%留出温度を100.0℃、特に85.0℃、さらには75℃以下とすることが好ましい。分留時の95%留出温度を75℃以下まで下げると2-メチルチオフエンだけでなく3-メチルチオフエンも接触分解軽質留分中にほとんど含まれなくなるため、このとき含まれるチオフエン類硫黄化合物は主にチオフエンとなる。したがって、分留時の95%留出温度が75℃以下の場合には、第2工程での脱硫処理で得られる脱硫接触分解軽質留分中に最も残留しやすい硫黄化合物はチオフエンとなる。

【0016】

〔接触分解油〕

第1工程で用いる接触分解油を製造するプロセスは、接触分解装置、原料油、運転条件を特に限定するものでなく、公知の任意の製造工程を採用できる。接触分解装置は、無定形シリカアルミナ、ゼオライトなどの触媒を使用して、軽油から減圧軽油までの石油留分の他、重油間接脱硫装置から得られる間脱軽油、重油直接脱硫装置から得られる直脱重油、常圧残さ油などを接触分解して高オクタン価ガソリン基材を得る装置である。例えば石油学会編「新石油精製プロセス」に記載のあるUOP接触分解法、フレキシクラッキング法、ウルトラ・オルソフロー法、テキサコ流動接触分解法などの流動接触分解法、RCC法、HOC法などの残油流動接触分解法などがある。

【0017】

接触分解軽質留分中のチオフエン類硫黄化合物を低減するためには、接触分解装置の原料油として軽油から減圧軽油までの石油留分、特にその硫黄分を2000質量ppm以下、さらには1000質量ppm以下、特に500質量ppm以下に水素化精製などにより低減した留分を用いることが好ましい。

【0018】

〔硫黄化合物の分子量を大きくする前処理〕

第1工程に供する接触分解油について、含まれる硫黄化合物の分子量を大きくする前処理を行って第1工程に供することが好ましい。チオール類などの硫黄化合物の分子量を選択的に大きくすることにより、その含硫黄化合物の沸点が高くなるため、第1工程において、含硫黄化合物を重質留分中に除去することができ、第1工程で得られる接触分解軽質留分の硫黄分を低減することができる。具体的には、接触分解軽質留分のチオール類の含有量を硫黄分として合計0.1質量ppm以下にすると一層好ましい。

【0019】

従来から石油精製においては、チオール類を処理して製品を無臭化するためのスイートニングが行われるが、酸化法や酸化抽出法によって、チオール類をジスルフィド類に転化する公知の方法は、本発明において硫黄化合物の分子量を大きくする方法として適用できる。具体的には、公知の文献（産業図書株式会社、石油精製技術便覧第3版、1981）に開示されているマーロック法、ドクター法などが好ましく用いられる。

【0020】

また、本発明において硫黄化合物の分子量を大きくする方法として、ナフサ留分に含ま

れる硫黄化合物とオレフィン類とを反応させる方法も好適に用いられる。具体的には、公開特許公報（特開 2001-55584）に開示されているチオール類とオレフィン類とを反応させる方法や公知の文献（“Production of Low Sulfur Gasoline and Diesel Fuels: Tier 2 and Beyond”, Petroleum Refining Technology Seminar August 2001, 11-18）に開示されているチオール類やチオフェン類をオレフィン類と反応させる方法が挙げられる。

【0021】

〔第 2 工程〕

本発明の無鉛ガソリン組成物の製造方法における第 2 工程では、第 1 工程で得られた接触分解軽質留分を脱硫処理して、第 3 工程に供する脱硫接触分解軽質留分を得る。第 2 工程で得られる脱硫接触分解軽質留分の硫黄分を、2.5 質量 ppm 以下に脱硫することが好ましく、2 質量 ppm 以下、さらには 1 質量 ppm 以下にすることができるとなると好ましい。また、脱硫接触分解軽質留分のオレフィン分は 20～70%、特に 25～50% であることが好ましい。

【0022】

第 2 工程における脱硫処理の方法は、水素の共存下で収着機能をもった脱硫剤と接触分解軽質留分を接触させる方法が好ましい。水素化脱硫触媒と水素の存在下で、接触分解軽質留分を水素化精製処理する方法では、オレフィンが水素化され得られるガソリン基材の RON が低下しやすく、また水素化脱硫によって生成する硫化水素がオレフィンと反応してチオール類を再生成しやすいため、十分に脱硫処理できないので不適切である。収着機能をもった脱硫剤を用いると有機硫黄化合物から除去される硫黄が脱硫剤上に固定化されオレフィンと反応してチオール類を再生成することがないので好ましい。

【0023】

硫黄の収着機能をもった脱硫剤と接触分解軽質留分を接触させる方法を用いる場合の脱硫剤としては、硫黄化合物に対する収着機能を有するものであれば特に限定はない。銅、亜鉛、ニッケルおよび鉄から選ばれる少なくとも 1 種を含む多孔質脱硫剤が好ましく用いられる。好ましい脱硫剤は、銅などの金属成分を 0.5～85 重量%、特に 1～80 重量% 含有する。脱硫剤の製造方法は特に限定されないが、アルミナのような他孔質担体に銅などの金属成分を含浸、担持して焼成する製造方法や、共沈法によって銅などの金属成分とアルミニウムなどの成分とを沈殿させて成形、焼成等の工程を経る製造方法が、好ましい方法として挙げられる。また、成形、焼成された脱硫剤にさらに金属成分を含浸、担持して、焼成してもよい。脱硫剤は、焼成されたものをそのまま用いてもよいし、水素雰囲気下で処理して用いてもよい。脱硫剤の比表面積は、 $50 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上、特に $200 \sim 600 \text{ m}^2 / \text{g}$ である。脱硫剤の組成や製造方法は特に限定されないが、特許第 3324746 号、特許第 3230864 号、および特開平 11-61154 に開示されているような脱硫剤が好ましいものとして挙げられる。

【0024】

本発明の硫黄収着機能をもった多孔質脱硫剤とは、有機硫黄化合物中の硫黄原子を脱硫剤に固定化するとともに、有機硫黄化合物中の硫黄原子以外の炭化水素残基については、有機硫黄化合物中の炭素—硫黄結合が開裂することによって脱硫剤から脱離させる機能をもった多孔質脱硫剤をいう。この炭化水素残基が脱離する際には、硫黄との結合が開裂した炭素に、系内に存在する水素が付加する。したがって、有機硫黄化合物から硫黄原子が除かれた炭化水素化合物が生成物として得られることになる。ただし、硫黄原子が除かれた炭化水素化合物が、さらに水素化、異性化、分解等の反応を受けた生成物を与えることがあっても構わない。一方、硫黄は脱硫剤に固定化されるため、水素化精製とは異なり、生成物として硫化水素を発生しない。

【0025】

脱硫処理は、バッチ式で行っても、流通式で行っても構わないが、脱硫剤を充填した固定床脱硫塔に接触分解軽質留分を流通させて行うことが、脱硫剤と得られる脱硫接触分解軽質留分の分離が簡便にできるので好ましい。脱硫処理する温度は、 $0 \sim 400^\circ\text{C}$ の範囲

から選ぶことができ、好ましくは20～380℃の範囲から選ぶとよい。脱硫剤と接触させただけでは脱硫されにくいチオフェン類の脱硫を促進するために、水素を共存させて脱硫処理を行ってもよい。ただし、オレフィンが水素化され、得られるガソリン基材のRONが低下することを避けるため、水素分圧は1MPa未満とすることが好ましく、さらには0.6MPa未満とすることが好ましい。固定床流通式で脱硫剤と接触分解軽質留分を接触させて脱硫処理を行う場合、LHSVは、0.01～10000hr⁻¹の範囲から選ぶことが好ましい。

【0026】

〔ジエン除去を行う前処理〕

接触分解油には通常、分子内に二重結合を2つ持つジエン化合物が含まれる。ジエン化合物を含んだ状態で第2工程にて接触分解油の脱硫処理を行うと、脱硫性能が著しく低下し、特にチオフェン類硫黄化合物の脱硫が困難になる。したがって、第2工程に供する接触分解軽質留分について、含まれるジエン化合物を低減する前処理を行って第2工程に供することが好ましい。具体的には、接触分解油のジエン価を0.3g/100g以下、さらには0.1g/100g以下にするのが好ましい。なお、ここでいうジエン価とはUOP326-82にて測定した値である。ジエンを低減する工程は、第1工程の前で接触分解油に対して行ってもよいし、第2工程の前で接触分解軽質留分に対して行ってもよい。

【0027】

従来から石油精製においては、オレフィン中のジエンを選択的に水素化精製することが行われており、本発明においてジエンを低減する方法として適用できる。具体的には、公知の文献（石油学会編石油精製プロセス、p. 62、講談社サイエンティフィク、1998）に開示されているIFP Selective Hydrogenationプロセス、Hules Selective Hydrogenationプロセスなどが好ましく用いられる。

【0028】

また、本発明においてジエンを低減する方法として、21st JPI Petroleum Refining Conference “Recent Progress in Petroleum Process Technology”、37 (2002) に記載のSHUやNPRA 2001 Annual Meeting, AM-01-39に記載のCD Hydroプロセスも用いることができる。SHUやCD Hydroプロセスを用いると、ジエン低減とチオール類の重質化を同時に行うことができ、好ましい。

【0029】

〔第3工程に用いられる他のガソリン基材〕

第3工程で混合される他のガソリン基材としては、接触改質ガソリン基材、アルキレートガソリン基材、直留ナフサを脱硫処理した基材、およびMTBE、エチルターブチルエーテル（ETBE）、ターアミルエチルエーテル（TAEE）、エタノール、メタノール等の含酸素ガソリン基材等、公知のガソリン基材を用いることができる。第3工程で混合される他のガソリン基材は、硫黄分が10質量ppm以下であり、好ましくは3質量ppm以下、さらには1質量ppm以下、特には0.5質量ppm以下であることが好ましい。他のガソリン基材の硫黄分が10質量ppmを超えると、そのガソリン基材の第3工程での配合量が制約され、好ましくない。

【0030】

好ましい配合量は、脱硫接触分解軽質留分を10～45容量%特には25～40容量%、接触改質ガソリン基材を25～50容量%特には30～45容量%、アルキレートガソリン基材を10～40容量%特には15～30容量%である。

【0031】

〔添加剤〕

さらに、本発明のガソリン組成物には、当業界で公知の燃料油添加剤の1種又は2種以上を必要に応じて配合することができる。これらの配合量は適宜選べるが、通常は添加剤の合計配合量を0.1重量%以下に維持することが好ましい。本発明のガソリンで使用可能な燃料油添加剤を例示すれば、フェノール系、アミン系などの酸化防止剤、シッフ型化合物、チオアミド型化合物などの金属不活性化剤、有機リン系化合物などの表面着火防止

剤、コハク酸イミド、ポリアルキルアミン、ポリエーテルアミンなどの清浄分散剤、多価アルコール又はそのエーテルなどの氷結防止剤、有機酸のアルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩、高級アルコールの硫酸エステルなどの助燃剤、アニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、両性界面活性剤などの帯電防止剤、アゾ染料などの着色剤を挙げることができる。

【0032】

〔無鉛ガソリン組成物〕

本発明の無鉛ガソリン組成物は、リサーチ法オクタン価が96.0以上、50容量%留出温度が105℃以下で、オレフィン分が10容量%以上、全硫黄分が1質量ppm以下、全硫黄分に占めるチオフェン類硫黄化合物の割合が硫黄分として50～100質量%である。好ましくは、全オレフィン分に占める沸点範囲35～100℃のオレフィン分が90容量%以上、全硫黄分に占めるチオフェンおよび2-メチルチオフェンの合計量の割合が硫黄分として50質量%以上、さらには80質量%以上、チオール類の含有量が硫黄分として0.1質量ppm以下である。

【実施例1】

【0033】

中東系原油の減圧軽油留分を水素化精製処理したものを主たる原料油とする流動接触分解で得られた接触分解油Aを軽質分と重質分に分離し、接触分解軽質留分Bを得た。アルミナにニッケルを20wt%担持した触媒5cm³をn-ヘプタンにジメチルジスルフィドを2wt%溶かした溶液を用い300℃にて硫化した後、反応温度200℃、反応圧力常圧、液空間速度2hr⁻¹、H₂/油比340(NL/L)の条件のもと接触分解軽質留分Bを通油してジエン除去処理を行い、接触分解軽質留分Cを得た。共沈法にて調製した銅亜鉛アルミニウム複合酸化物(銅含有量35wt%、亜鉛含有量35wt%、アルミニウム含有量5wt%)5cm³を反応管に充填し、これに水素ガスを5cc/minの条件にて16hr流通させ、還元処理を行った。その後、この反応管に接触分解軽質留分Cを、反応温度100℃、反応圧力常圧、液空間速度2.0hr⁻¹、H₂/油比0.06(NL/L)の条件のもと通油し脱硫接触分解軽質留分Dを得た。接触分解油A、接触分解軽質留分B、接触分解軽質留分Cおよび脱硫接触分解軽質留分Dの性状は、表1のとおりであった。密度はJIS K 2249、蒸気圧はJIS K 2258、蒸留性状はJIS K 2254、ジエン価はUOP 326-82に準拠して測定した。硫黄分は、JIS K 2541の紫外蛍光法によって測定した。硫黄化合物の含有量(硫黄換算)は、化学発光によって硫黄化合物を選択的に検出、定量するANTEK製硫黄化学発光検出器を備えた島津製作所製ガスクロマトグラフ装置を用いて、ガスクロマトグラフ法で測定した。炭化水素成分組成およびRONは、ヒューレットパッカード社製PIONA装置を用いて、ガスクロマトグラフ法で測定した。

【0034】

【表 1】

	接触分解 油A	接触分解 軽質留分B	接触分解 軽質留分C	脱硫接触分解 軽質留分D
密度(15℃) [g/cm ³]	0.7411	0.6704	0.6703	0.6700
蒸気圧(37.8℃) [kPa]	58.0	96.0	95.0	94.5
炭化水素成分組成 [容量%]				
飽和分	45.7	47.1	46.8	47.1
オレフィン分	32.8	51.1	51.3	51.0
芳香族分	21.5	1.8	1.9	1.9
RON	92.0	93.9	93.9	93.9
ジエン価 [g/100g]	1.6	1.6	0.1	<0.1
硫黄分 [質量ppm]	73	21	17	0.2
硫黄化合物の含有量 [硫黄換算 質量ppm]				
チオフェン	4.9	7.2	6.9	0.0
2-メチルチオフェン	3.8	1.4	1.6	0.2
3-メチルチオフェン	4.3	1.5	1.6	0.0
C2置換以上チオフェン	16.5	0.0	0.0	0.0
C1-チオール	0.1	0.1	0.0	0.0
C2-チオール	3.5	5.2	0.0	0.0
C3-チオール	2.0	2.8	0.0	0.0
C4-チオール	0.7	0.5	0.0	0.0
C5以上-チオール	7.3	0.0	0.0	0.0
スルフィド類	2.0	0.5	0.3	0.0
蒸留性状 [℃]				
初留点	38.0	32.5	32.5	32.5
5容量%留出温度	50.0	39.5	39.0	39.0
10容量%留出温度	55.0	41.0	40.5	41.0
50容量%留出温度	97.5	50.0	50.0	49.5
90容量%留出温度	174.0	76.0	76.0	76.0
95容量%留出温度	186.5	86.5	86.0	86.5
終点	204.0	121.0	121.5	120.5

【0035】

接触分解軽質留分Bはジエン価1.6 g/100 gであったが、接触分解軽質留分Cはジエン価が0.1 g/100 gとなりジエンがほぼ除去されていた。接触分解軽質留分Cは17質量ppmの硫黄分を含んでいたが、脱硫剤による処理によって硫黄分0.2質量ppmの脱硫接触分解軽質留分Dが得られた。得られた脱硫接触分解軽質留分Dは、2-メチルチオフェンを0.2質量ppm含んでいたが、チオフェンおよび3-メチルチオフェンは含んでいなかった。

【実施例2】

【0036】

接触分解油Aをスイートニング処理し接触分解油Eを得た。接触分解油Eを軽質分と重質分に分離し、接触分解軽質留分Fを得た。実施例1と同じ方法によって、接触分解軽質

留分Fに対してジエン除去処理を行い、接触分解軽質留分Gを得た。この接触分解軽質留分Gを実施例1にて調製した銅亜鉛複合酸化物を用い、実施例1と同じ条件にて脱硫処理を行い、脱硫接触分解軽質留分Hを得た。接触分解油E、接触分解軽質留分F、ジエン除去した接触分解軽質留分Gおよび脱硫接触分解軽質留分Hの性状は、表2のとおりであった。

【0037】

【表2】

	接触分解油E	接触分解軽質留分F	接触分解軽質留分G	脱硫接触分解軽質留分H
密度(15℃) [g/cm ³]	0.7411	0.6704	0.6704	0.6704
蒸気圧(37.8℃) [kPa]	58.0	96.0	96.5	96.0
炭化水素成分組成 [容量%]				
飽和分	45.7	47.0	47.1	46.9
オレフィン分	32.8	51.2	50.9	51.1
芳香族分	21.5	1.8	2.0	2.0
RON	92.0	93.9	93.9	93.9
ジエン価 [g/100g]	1.6	1.6	0.1	<0.1
硫黄分 [質量ppm]	73	11	11	0.2
硫黄化合物の含有量*				
チオフェン	4.9	7.8	7.5	0.0
2-メチルチオフェン	3.8	1.4	1.5	0.2
3-メチルチオフェン	4.3	1.5	1.5	0.0
C2置換以上チオフェン	16.5	0.0	0.0	0.0
C1-チオール	0.0	0.0	0.0	0.0
C2-チオール	0.0	0.0	0.0	0.0
C3-チオール	0.0	0.0	0.0	0.0
C4-チオール	0.0	0.0	0.0	0.0
C5以上-チオール	0.0	0.0	0.0	0.0
スルフィド類	5.7	0.5	0.2	0.0
蒸留性状 [℃]				
初留点	38.0	32.5	32.5	32.0
5容量%留出	50.0	39.5	39.5	39.0
10容量%留出温度	55.0	41.0	41.0	41.0
50容量%留出温度	97.5	50.0	50.0	49.5
90容量%留出温度	174.0	76.5	76.0	75.5
95容量%留出温度	186.5	86.0	86.0	86.5
終点	204.0	121.0	121.5	120.0

* 硫黄化合物の含有量の単位は、硫黄換算した[質量ppm]である。

【0038】

接触分解油Aに含まれていた軽質チオール類は、スイートニング処理によって、より高分子量のジスルフィド類に転化していた。接触分解軽質留分Fはジエン価1.6 g/100 gであったが、接触分解軽質留分Gはジエン価が0.1 g/100 gとなりジエンがほぼ除去されていた。接触分解軽質留分Gは、11質量ppmの硫黄分を含んでいたが、脱

硫剤で処理することにより、硫黄分 0.2 質量 ppm の脱硫接触分解軽質留分 H が得られた。得られた脱硫接触分解軽質留分 H は、2-メチルチオフェンを 0.2 質量 ppm 含んでいたが、チオフェンおよび 3-メチルチオフェンを含んでいなかった。分留する前にスイートニングすることによってチオール類はジスルフィドとなり重質分に移行するため、接触分解軽質留分中の硫黄分はスイートニングしない場合の 21 質量 ppm と比べて 11 質量 ppm に低減できる。これにより、収着剤の負荷が低減できるため、収着剤を長寿命化できると考えられる。

【比較例 1】

【0039】

接触分解軽質留分 B を実施例 1 にて調製した銅亜鉛複合酸化物を用い、実施例 1 と同じ条件にて脱硫処理を行い、脱硫接触分解軽質留分 I を得た。脱硫接触分解軽質留分 I の性状を表 3 に示す。

【0040】

【表 3】

	脱硫接触分解 軽質留分 I
密度(15°C) [g/cm ³]	0.6704
蒸気圧(37.8°C) [kPa]	96.0
炭化水素成分組成 [容量%]	
飽和分	50.5
オレフィン分	48.0
芳香族分	1.5
RON	93.8
ジエン価 [g/100g]	1.6
硫黄分 [質量ppm]	11
硫黄化合物の含有量*	
チオフェン	7.8
2-メチルチオフェン	1.4
3-メチルチオフェン	1.5
C2置換以上チオフェン	0.0
C1-チオール	0.0
C2-チオール	0.0
C3-チオール	0.0
C4-チオール	0.0
C5以上-チオール	0.0
スルフィド類	0.0
蒸留性状 [°C]	
初留点	32.5
5容量%留出	39.0
10容量%留出温度	41.5
50容量%留出温度	50.0
90容量%留出温度	76.0
95容量%留出温度	86.5
終点	122.0

* 硫黄化合物の含有量の単位は、硫黄換算した[質量ppm]である。

【0041】

脱硫接触分解軽質留分 I は 11 質量 ppm の硫黄分が含まれており、ジエンを除去しないで収着処理を行うと特にチオフェン類硫黄化合物の除去が困難であることが明らかである。

【実施例 3】

【0042】

接触分解以外の公知技術で得られるガソリン基材として、脱硫ナフサ J、接触改質中質油 K、接触改質重質油 L、アルキレートガソリン M があり、その性状は表 4 のとおりである。接触改質中質油 K は、接触改質ガソリンから、トルエンを多く含む留分を蒸留分離したものである。接触改質重質油 L は、接触改質ガソリンから、炭素数 9 以上であって 11

未滴の芳香族を蒸留分離したものである。

脱硫ナフサ J を 3.5 容量%、接触改質中質油 K を 19.0 容量%、接触改質重質油 L を 15.0 容量%、アルキレートガソリン M を 23.0 容量%と、実施例 1 記載の脱硫接触分解軽質留分 H を 39.5 容量%配合し、さらに、添加剤としては、着色剤（シラド化学製 CL-53）2mg/L、酸化防止剤（住友化学工業製スミライザー 4ML）20mg/L、清浄分散剤（ビーエーエスエフ製 Keropur AP-95）100mg/L を添加して、表 5 に性状を示す無鉛ガソリン組成物 N を調製した。

【0043】

【表 4】

	脱硫ナフサ J	接触改質 中質油 K	接触改質 重質油 L	アルキレート ガソリン M
密度(15°C) [g/cm ³]	0.6645	0.8700	0.8798	0.7009
蒸気圧(37.8°C) [kPa]	83.0	9.0	5.0	43.5
炭化水素成分組成 [容量%]				
飽和分	98.3	2.0	0.0	100.0
オレフィン分	0.1	0.0	0.0	0.0
芳香族分	1.6	98.0	100.0	0.0
RON	68.0	108.1	114.0	96.5
硫黄分 [質量 ppm]	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
チオフェン類硫黄化合物 *	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
蒸留性状 [°C]				
初留点	32.0	99.0	160.5	35.0
10容量%留出温度	46.5	106.0	163.0	81.5
50容量%留出温度	60.5	108.5	165.0	105.0
90容量%留出温度	76.5	111.0	172.5	122.0
95容量%留出温度	83.0	112.5	180.5	160.5
終点	99.0	127.0	208.0	198.0

* 硫黄化合物の含有量の単位は、硫黄換算した[質量ppm]である。

【0044】

【表 5】

	無鉛ガソリン組成物	
	N	O
密度(15℃) [g/cm ³]	0.7451	0.7450
蒸気圧 [kPa]	54.5	54.0
炭化水素成分組成 [容量%]		
飽和分	46.8	46.8
オレフィン分	19.0	19.1
芳香族分	34.3	34.2
RON	99.3	99.3
硫黄分 [質量 ppm]	0.1	3.9
チオフェン類硫黄化合物の含有量*	0.1	3.9
チオフェンの含有量*	0.0	2.8
2-メチルチオフェンの含有量*	0.1	0.5
チオール含有量*	0.0	0.0
蒸留性状 [℃]		
初留点	32.0	32.0
5容量%留出温度	41.0	41.0
10容量%留出温度	44.0	44.5
50容量%留出温度	94.5	94.5
90容量%留出温度	164.5	164.0
95容量%留出温度	169.0	169.0
終点	185.0	187.0

* 硫黄化合物の含有量の単位は、硫黄換算した[質量ppm]である。

【比較例 2】

【0045】

実施例 3 で脱硫接触分解軽質留分 D を用いる代わりに、接触分解油 F を用いて、表 5 に性状を示す無鉛ガソリン組成物 O を調製した。

【0046】

本発明によって提供される無鉛ガソリン組成物 N は、従来技術によって提供される無鉛ガソリン組成物 O と比較して、他の性状をほとんど変えることなく、硫黄分を 1 質量 ppm 以下に低減できることが明らかである。

【0047】

[参考例]

実施例 1 と同じ銅亜鉛アルミニウム複合酸化物（銅含有量 35 wt %、亜鉛含有量 35 wt %、アルミニウム含有量 5 wt %）5 cm³ を反応管に充填し、これに水素ガスを 5 cc/min の条件にて 16 hr 流通させ、還元処理を行った。その後、この反応管にチオフェンを 263 質量 ppm（硫黄分として 100 質量 ppm）含むトルエン溶液を、反応温度 100℃、反応圧力常圧、液空間速度 2.0 hr⁻¹、H₂/油比 0.18 (NL/L) の条件のもと通油し、表 6 に示す生成物を得た。

【0048】

【表 6】

生成物の収率(原料チオフエン基準の mol%)	
硫化水素(ppm)	<0.1
炭化水素(ppm)	
1-ブテン	76
cis-2-ブテン	14
trans-2-ブテン	7
n-ブタン	3
チオフエン(ppm)	<0.1

【0049】

表から、水素共存下で銅亜鉛アルミニウム複合酸化物を用いた処理によって、原料油中のチオフエンから硫黄が除去され、チオフエン中の硫黄原子以外の炭化水素残基に由来する炭化水素が生成物として得られる一方、硫化水素を生成しておらず、銅亜鉛アルミニウム複合酸化物が本発明の硫黄収着機能をもった多孔質脱硫剤として作用したことが明らかである。

【書類名】要約書

【要約】

【課題】 硫黄分が1質量ppm以下で、十分な運転特性を保持した無鉛ガソリン組成物およびその製造方法を提供する。

【解決手段】 RONが96.0以上、50容量%留出温度が105℃以下、オレフィン分が10容量%以上、全硫黄分が1質量ppm以下、全硫黄分に占めるチオフェン類硫黄化合物の割合が硫黄分として50質量%以上である無鉛ガソリン組成物、および(1)接触分解油を分留して5%留出温度が25～43℃、かつ95%留出温度が55～100℃である接触分解軽質留分を得る第1工程、(2)第1工程で得られた接触分解軽質留分を脱硫処理して脱硫接触分解軽質留分を得る第2工程、および(3)第2工程で得られた脱硫接触分解軽質留分と硫黄分10質量ppm以下の他のガソリン基材とを混合する第3工程を含む、硫黄分が1質量ppm以下、かつRONが96.0以上である無鉛ガソリン組成物の製造方法。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-378503
受付番号	50301847939
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成15年11月10日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成15年11月 7日

【書類名】	出願人名義変更届
【あて先】	特許庁長官 殿
【事件の表示】	
【出願番号】	特願2003-378503
【承継人】	
【識別番号】	304003860
【氏名又は名称】	株式会社ジャパンエナジー
【代表者】	高萩 光紀
【手数料の表示】	
【予納台帳番号】	246549
【納付金額】	4,200円
【提出物件の目録】	
【物件名】	履歴事項全部証明書 1
【援用の表示】	特願 2 0 0 3 - 1 0 7 2 4 1 の出願人名義変更届に添付した証明書 を援用する
【物件名】	譲渡証 1
【援用の表示】	特願 2 0 0 3 - 1 0 7 2 4 1 の出願人名義変更届に添付した証明書 を援用する

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2003-378503
受付番号	50400291416
書類名	出願人名義変更届
担当官	西村 明夫 2206
作成日	平成16年 3月30日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成16年 2月24日
-------	-------------

特願 2003-378503

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000231109]

1. 変更年月日 1993年12月 8日
[変更理由] 名称変更
住 所 東京都港区虎ノ門二丁目10番1号
氏 名 株式会社ジャパンエナジー
2. 変更年月日 2004年 1月27日
[変更理由] 名称変更
住 所 東京都港区虎ノ門二丁目10番1号
氏 名 ジャパンエナジー電子材料株式会社

特願 2003-378503

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[304003860]

1. 変更年月日

2004年 1月27日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都港区虎ノ門二丁目10番1号

氏 名

株式会社ジャパンエナジー